

①9 **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 3901341 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 39 01 341.3  
㉑ Anmeldetag: 18. 1. 89  
㉒ Offenlegungstag: 19. 7. 90

㉓ Int. Cl. 5:  
**A01 N 31/14**  
A 01 N 31/02  
// (A01N 31/14,  
31:02,57:10,53:00,  
47:10,  
37:02)A01N 25/34,  
25/06,25/02,25/04,  
25/12

**DE 3901341 A1**

㉔ Anmelder:  
Detia Freyberg GmbH, 6947 Laudенbach, DE

㉕ Vertreter:  
Dannenberg, G., Dipl.-Ing., 6000 Frankfurt;  
Weinhold, P., Dipl.-Chem. Dr., 8000 München; Gudel,  
D., Dr.phil.; Schubert, S., Dipl.-Ing., 6000 Frankfurt;  
Barz, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 8000  
München

㉖ Erfinder:  
Riedel, Gerlinde, 6947 Laudенbach, DE; Heller,  
Gerhard, Dr., 6500 Mainz, DE; Voigt, Manfred, Dr.,  
6143 Lorsch, DE

㉗ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE	34 21 290 A1
US	37 43 719
EP	2 75 085 A2

㉘ **Mittel zur Vernichtung und Vertreibung von Insekten und dessen Anwendung**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Mittel gegen Insekten, insbesondere gegen Kleidermotten und Käfer der Gattung Anthrenus, mit einem Gehalt an 3,7-Dimethyl-6-octen-1-ol und/oder 2-Methoxy-4-allylphenol. Ein weiterer Gegenstand ist die Verwendung von 3,7-Dimethyl-6-octen-1-ol oder 2-Methoxy-4-allylphenol oder Mischungen aus beiden, gegebenenfalls zusammen mit üblichen Hilfs-, Träger- bzw. Zusatzstoffen zur Bekämpfung von Insekten.

**DE 3901341 A1**

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Mittel gegen Insekten, insbesondere gegen Kleidermotten und Käfer der Gattung *Anthrenus* sowie dessen Verwendung.

3,7-Dimethyl-6-octen-1-ol, auch bekannt als Citronellol, kommt in der Natur und in etherischen Ölen vor. Die farblose Flüssigkeit kann dabei als (+)- und (-)-Form, aber auch als Racemat vorliegen. Da es einen feinen rosigen Duft besitzt, wird es als Riech- und Aromastoff eingesetzt.

2-Methoxy-4-allylphenol, auch bekannt als Eugenol, ist eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit mit kräftigem Nelkengeruch. Es ist wesentlicher Bestandteil des Nelken- und Zimtblätteröls und kommt in geringen Anteilen in einer Vielzahl weiterer etherischer Öle vor. Es findet Verwendung als Parfüm- und Aromastoff, aber auch als Antiseptikum in der Zahnheilkunde.

Für die Bekämpfung der Kleidermotte, die als Textilschädling sehr gefürchtet ist, und als vorbeugender Schutz wurde bisher in Kleiderschränken und -kisten vor allem Para-dichlorbenzol ausgelegt. Seine Dämpfe wirken zwar abtötend auf die Motten, verleihen den Kleidern aber auch den ebenso bekannten wie unangenehmen "Mottenkistengeruch". Darüber hinaus wird diese Substanz inzwischen für toxikologisch bedenklich gehalten. Schließlich läßt die insektizide Wirkung von Para-dichlorbenzol zu wünschen übrig.

Aufgabe der Erfindung ist somit die Schaffung eines neuen Mittels gegen Insekten mit verbesserter insektizider und repellierender Wirkung, welches keinen unangenehmen Geruch aufweist und auch toxikologisch unbedenklich ist.

Es wurde nun gefunden, daß 3,7-Dimethyl-6-octen-1-ol und 2-Methoxy-4-allylphenol überraschenderweise hervorragende insektizide und repellierende Eigenschaften insbesondere gegenüber Kleidermotten und Käfer der Gattung *Anthrenus* aber auch gegenüber anderen Insekten aufweist.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Mittel gegen Insekten, insbesondere gegen Kleidermotten und Käfer der Gattung *Anthrenus*, gekennzeichnet durch einen Gehalt an 3,7-Dimethyl-6-octen-1-ol und/oder Methoxy-4-allylphenol.

Die erfindungsgemäßen Mittel gegen Insekten können aus Citronellol und/oder Eugenol oder aber aus etherischen Ölen, die diese beiden Substanzen in ausreichenden Mengen enthalten, hergestellt werden. Dabei kann das Citronellol als Racemat oder in einer optisch aktiven Form vorliegen.

Üblicherweise werden die genannten Verbindungen bzw. ihre Gemische zu für die Mottenbekämpfung geeignete Formulierungen wie Lösungen, Aerosole, Suspensionen, Emulsionen, Pasten, Pulver, Granulate, Kugeln, Tabletten, ferner Wirkstoff-imprägnierte Stoffe wie z. B. Mottenpapier, Mikroverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen sowie in Formulierungen mit Brennsätzen wie Räucherspiralen und -stäbchen, -patronen u. ä. verarbeitet werden.

Die Herstellung der genannten Formulierungen geschieht auf bekannte Weise durch Vermischen der Wirkstoffe mit üblichen Streckmitteln wie flüssige Lösungsmittel, unter Druck stehende verflüssigte Gase und/oder festen Trägerstoffen, wenn nötig, unter Verwendung von Emulgier- oder Dispergiermitteln sowie schaum erzeugenden Mitteln. Beispielfhaft seien als Streckmittel genannt:

Lösungsmittel wie aromatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Xylol, Toluol; chlorierte aromatische und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzole, Dichlormethan oder Chlorethylen; aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Paraffine; Erdölfraktionen; Alkohole wie Propanole oder Butanol, sowie Glycol und deren Ester und Ether; Ketone wie Aceton, Methylethylketon; Ether wie Dimethylether, Diethylether und Dioxan; Formamide wie Dimethylformamid sowie Dimethylsulfoxid und Wasser in Verbindung mit organischen Lösungsmitteln als Hilfsstreckmittel. Ferner sind als Aerosol-Treibgase z. B. Propan, Butan, Kohlendioxid, Stickstoff sowie Halogenkohlenwasserstoffe; als feste Stoffe z. B. natürliche Gesteinsmehle wie Tonerden, Talkum, Kreiden, Kaoline, Quarze, Attapulgit, Montmorillonit, Diatomeenerde sowie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate zu nennen.

Als Träger für Granulate lassen sich natürliche Gesteine in fraktionierter oder gebrochener Form wie Bims, Calcit, Dolomit sowie synthetische oder natürliche Granulate wie Sägemehl, Tabakstengel, Maiskolben und Kokosnußschalen einsetzen.

Einsatz als Emulgatoren und/oder schaum erzeugende Mittel finden nichtionogene, anionogene und kationogene Produkte wie Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Alkylsulfate, Arylsulfonate, quaternäre Ammoniumverbindungen. Vorteilhaft lassen sich als Verdickungs- und/oder Haftmittel z. B. natürliche und synthetische Polymere wie Methylcellulosen, Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Polyvinylacetate, Kephaleine, Lecithine verwenden.

Ferner können beispielsweise als Additive Parfümöle, Farbstoffe, mineralische und vegetabilische Öle sowie Stoffe, die den Dampfdruck erniedrigen, wie Polyethylenglykole, eingesetzt werden.

In den erfindungsgemäßen Mitteln gegen Insekten können als Zusatzstoffe zusätzlich auch andere insektizide Wirkstoffe wie z. B. Phosphorsäureester, Phyrethroide, Carbamate, Carbonsäuren und deren Ester, aber auch Lockstoffe und Fungizide anwesend sein.

Die gebrauchsfertigen Formulierungen werden dann in die Räume gestellt, die entweder von Insekten befallen sind oder in die Insekten nicht eindringen sollen.

Die folgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der vorliegenden Erfindung.

## Beispiel 1: Mottenpapier

5 g Citronellol, 0,5 g Parfümöl und 5 g dampfdruckerniedrigende Substanzen wie Polyethylenglykol werden mit Alkohol 1 : 1 gemischt und auf 1 m<sup>2</sup> Trägerpapier (Papiergewicht 80 bis 100 g) aufgetragen.

## Beispiel 2: Mottenpapier

3 g Citronellol, 0,5 g Parfümöl, 2 g Eugenol und 5 g dampfdruckerniedrigende Substanzen wie Polyethylenglykol werden mit Alkohol 1 : 1 gemischt und auf 1 m<sup>2</sup> Trägerpapier (Papiergewicht 80 bis 100 g) aufgetragen.

5

## Beispiel 3: Aerosol

3 g Citronellol, 0,5 g Parfümöl, 2 g Nelkenöl werden in 2-Propanol gelöst und auf 100 g mit Propan/Butan als Treibmittel aufgefüllt.

10

## Beispiel 4: Lösung für Verdampfer-Systeme

4 g Citronellol und 1 g Eugenol werden mit 1% Parfümöl und 4 g Polyethylenglykol gemischt und auf ein geeignetes Kissen aus Baumwolle oder Cellulose aufgetragen.

15

## Beispiel 5: Granulat

3 g Citronellol, 20 g Nelkenöl und 2 g Parfümöl werden, gelöst in Alkohol, auf 100 g Zeolith aufgesprüht.

## Beispiel 6: Emulsion

20

Nach dem üblichen Produktionsverfahren läßt sich eine beständige Emulsion aus 0,5% Citronellol, 1% Fettalkoholpolyglykoether, 2% Verdickungsmittel, 0,1% Konservierungsmittel und Wasser ad 100% bilden.

## Beispiel 7: alkoholische Lösung

25

2 g Pyrethrum-Extrakt werden mit 1 g Citronellol, 0,5 g Eugenol und 1 g Fettalkoholpolyglykoether mit 70 g Propanol-2 gelöst und mit Wasser zu 100 g aufgefüllt.

## Beispiel 8

30

Pro Petrischale wurde je 1 ml einer 0,1%igen Citronellol bzw. Nelkenöllösung (in Aceton gelöst) auf Wollstoffstücke von 5 x 5 cm oder Rundfilter (Ø = 9 cm) aufgetragen. Zum Vergleich diente die entsprechende Aufwandmenge des herkömmlichen Mottenschutzmittels P-Dichlorbenzol. Die Kontrollen wurden mit Aceton behandelt. Nach Verdunstung des Lösungsmittels wurden jeweils 10 Falter bzw. Larven des 1. oder 2. Stadiums der Kleidermotte in die Gefäße gesetzt. Die Versuche wurden dreifach wiederholt. Bei den erfindungsgemäßen Substanzen zeigten die Falter bereits unmittelbar nach Einsetzen Zeichen starker Erregung. Nach 10–15 Minuten wurden die unkoordiniert und nach ca. 20 Minuten unbeweglich. Der Tod erfolgte innerhalb von 2 Stunden.

35

Bei den Larven führte Nelkenöl innerhalb weniger Stunden zu vollständiger Abtötung. An den mit Citronellol behandelten Wollstoffstücken konnten auch nach 5 Tagen keine Fraßspuren festgestellt werden.

40

Bei den Faltern und Larven, die dem Vergleichsmittel P-Dichlorbenzol ausgesetzt waren, konnte keine Wirkung beobachtet werden. Die Larven hatten auf den Wollstücken ihre Fraßröhren angefertigt.

## Beispiel 9

45

Die repellierende Wirkung auf Imagines und Larven der Kleidermotte wurde in einem Olfactometer getestet, bestehend aus einer Kunststoffpetrischale ("Arena"), in deren Rand vier 10 cm lange Glasröhren (lichte Weite 12 mm) über Kreuz eingesetzt waren. Deckel und Boden der "Arena" waren zur Lüftung und Erzeugung eines Duftgradienten mit Gazeeinsätzen von 3 cm Ø versehen. Um letale Effekte zu vermeiden, betrug die Aufwandmenge pro Wollstückchen nur 0,5 ml einer 0,01%igen Lösung bzw. 0,5 ml Aceton für die Kontrollen. Die Wollstücke wurden nach Verdunstung des Acetons zusammengerollt und in die Röhren gesteckt. Nach dem Einsetzen der Versuchstiere in die "Arena" kam das Olfactometer zur Vermeidung optischer Einflüsse in einen dunklen Raum bei 25°C.

50

Die Ergebnisse, die eine deutliche Repellententwicklung auf die Larven und die Eiablage der Falter erkennen lassen, sind in den folgenden Tabellen 1 und 2 dargestellt:

55

60

65

Tabelle 1

Gesamtzahl der Larven	Aufenthaltort	Wirkstoff	Verteilung der Larven nach 24 Stunden
50	1. Röhre	Nelkenöl 0,01%	1
	2. Röhre	Kontrolle	17
10	3. Röhre	Kontrolle	26
	4. Röhre	leer	—
	Arena	leer	6
30	1. Röhre	Citronellol 0,01%	1
	2. Röhre	Kontrolle	15
15	3. Röhre	Kontrolle	14
	4. Röhre	leer	—
	Arena	leer	—

Tabelle 2

Anzahl der Imagines	Aufenthaltort	Wirkstoff	Anzahl der nach 24 Stunden abgelegten Eier
10	1. Röhre	Citronellol 0,01%	3
	2. Röhre	Kontrolle	75
30	3. Röhre	Kontrolle	50
	4. Röhre	leer	—
	Arena	leer	—
10	1. Röhre	Nelkenöl 0,01%	2
35	2. Röhre	Kontrolle	50
	3. Röhre	Kontrolle	30
	4. Röhre	leer	—
	Arena	leer	—

Beispiel 10

Die repellierende Wirkung auf Larven von *Anthrenus vorax* wurde in der gleichen Versuchsanordnung wie in Beispiel 9 untersucht.  
Das Ergebnis zeigt Tabelle 3.

Tabelle 3

Anzahl der Larven	Aufenthaltort	Wirkstoff (0,5 ml)	Verteilung der Larven nach 24 Stunden	
25	1. Röhre	Citronellol 0,1%	0	
	2. Röhre	Kontrolle	7	10
	3. Röhre	Nelkenöl 0,1%	1	
	4. Röhre	Kontrolle	14	
	Arena	leer	3	
25	1. Röhre	Nelkenöl 0,01%	1	15
	2. Röhre	Kontrolle	12	
	3. Röhre	Kontrolle	9	
	4. Röhre	leer	—	
	Arena	leer	3	
25	1. Röhre	Citronellol 0,1%	—	20
	2. Röhre	Kontrolle	9	
	3. Röhre	Citronellol 0,01%	1	
	4. Röhre	Kontrolle	11	
	Arena	leer	4	
Beispiel 11				25

Die letale Wirkung von Citronellol und Nelkenöl auf Imagines und Larven (Größe ca. 4 mm) von *Anthrenus vorax* wurde in gleicher Weise wie bei der Kleidermotte bestimmt. Die folgende Tabelle 4 zeigt die aus drei Versuchsreihen ermittelten Wirkungsgrade:

Tabelle 4

Wirkstoff	Konz.	Aufwandmenge	proz. Wirkungsgrad n. 24 Std.		
			Imago	Larve	
Citronellol	1%	1 ml/Schale	20%	75%	
	1%	2 ml/Schale	67%	100%	
Nelkenöl	1%	1 ml/Schale	62%	41%	40
	1%	2 ml/Schale	95%	68%	

Generell ist für die Abtötung von *Anthrenus* sowohl für Imagines als auch für Larven eine mindestens 10fache höhere Dosierung als für die Kleidermotte erforderlich. Auch die Einwirkungszeit ist zu verlängern. Wie aus Tabelle 3 hervorgeht, entfaltet Citronellol eine ausgeprägte Wirkung gegen Larven, ist gegen die Imagines jedoch schwächer wirksam. Umgekehrt liegen die Verhältnisse beim Nelkenöl, das gegen Imagines sehr gut wirkt, bei Larven aber eine geringere Wirkung hat.

#### Patentansprüche

1. Mittel gegen Insekten, insbesondere gegen Kleidermotten und Käfer der Gattung *Anthrenus*, **gekennzeichnet durch** einen Gehalt an 3,7-Dimethyl-6-octen-1-ol und/oder 2-Methoxy-4-allylphenol.
2. Verwendung von 3,7-Dimethyl-6-octen-1-ol oder 2-Methoxy-4-allylphenol oder Mischungen aus beiden, gegebenenfalls zusammen mit üblichen Hilfs-, Träger- bzw. Zusatzstoffen zur Bekämpfung von Insekten, insbesondere der Kleidermotten und von Käfern der Gattung *Anthrenus*.

— Leerseite —